

5. *Park J., Joo J., Kwon S. G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 4630—4660.
6. *Heath J. R., Knobler C. M., Leff D. V.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. P. 189—197.
7. *Aslam M., Fu L., Su M. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 1795—1797.
8. *Liu X., Wu N., Wunsch B. H. et al.* // *Small.* 2006. Vol. 2. № 8—9. P. 1046—1050.
9. *Li X.-M., de Jong M. R., Inoue K. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 1963—1965.
10. *Shelley E. J., Ryan D., Johnson S. R. et al.* // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 1791—1795.
11. *Masala O., Seshadri R.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. Vol. 34. P. 41—81.
12. *Hasan M., Bethell D., Brust M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 1132—1133.
13. *Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C. et al.* // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 4545—4547.
14. *Butler R. N.* in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 4 (Eds: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, New York, USA. 1996. P. 621—678.
15. *Ганоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. С. 569—603.
16. *Meier H. R., Heimgartner H.* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Schaumann E., Ed.; George Thieme: Stuttgart, Germany, Bd. E8d.* 1994. 664 s.
17. *Brust M., Kiely C. J.* in *Colloids and Colloid Assemblies. Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles* (Ed. F. Caruso), Wiley-VCH, Weinheim. 2004. P. 96—119.
18. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2001. Vol. 176. P. 273—277.
19. *Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 58—63.
20. *Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 3529—3533.
21. *Hussain I., Wang Z., Cooper A. I., Brust M.* // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 2938—2941.
22. *Pergolese B., Bigotto A.* // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 655. P. 479—489.
23. *Gomez-Zavaglia A., Reva I. D., Frija L. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 86. P. 182—192.

УДК 666.3-127:66.097.5:541.183

А. И. ИВАНЕЦ, А. И. РАТЬКО,
С. М. АЗАРОВ, Е. А. МОРОЗОВ

КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КРУПНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем, с которой приходится сталкиваться при использовании вод артезианских источников для питьевого водоснабжения, является повышенное содержание железа. Более чем в 90 % подземных водоносных комплексов Беларуси, используемых для питьевого водоснабжения, содержание железа (II) превышает допустимую величину — 0,3 мг/дм³ [1]. Из из-

вестных в настоящее время способов очистки воды от железа наиболее перспективными и эффективными являются безреагентные методы [2]. Они основаны на использовании для очистки воды процесса аэрации воды и каталитического окисления двухвалентного железа в трехвалентное. При этом происходит переход растворимых форм железа в нерастворимые. Образовавшийся осадок далее отделяют путем фильтрации.

Чаще всего в качестве фильтрующего материала используют различные зернистые загрузки. Используемые загрузки делятся на сорбционно-каталитические и просто фильтрующие (песок, гранит и др.). Следует отметить, что последние после некоторого времени работы покрываются тонкой пленкой коллоидного гидроксида железа, которая является каталитически активной в реакции окисления двухвалентного железа [3]. Таким образом, на поверхности фильтрующих загрузок протекает автокаталитическая реакция окисления двухвалентного железа. Сорбционно-каталитические загрузки являются более эффективными в процессах обезжелезивания. Это связано с тем, что они участвуют в процессе окисления железа практически сразу и не требуют дополнительного времени для образования поверхностной пленки гидроксида железа. В качестве сорбционно-каталитических материалов используют наиболее распространенные на рынке загрузки — Porolox, Birm, МТМ (США) и МЖФ (РФ). Данные загрузки представляют собой природные материалы с нанесенным каталитически активным компонентом — диоксидом марганца, оксидом меди и др. Однако использование зернистых материалов в качестве носителя катализатора для окисления двухвалентного железа в жидких средах имеет ряд недостатков:

- вследствие малого размера пор зернистого носителя течение жидкости происходит исключительно по каналам, образованным пустотами в укладке зерен, что значительно снижает эффективную поверхность контакта между реагирующими веществами и катализатором;
- использование зернистого носителя с малым размером частиц и увеличение толщины слоя зернистого катализатора с целью увеличения эффективной поверхности контакта реагентов и катализатора приводит к значительному увеличению гидравлического сопротивления;
- неизбежное измельчение зерен катализатора в процессе его эксплуатации приводит к увеличению количества мелких частиц, что, в свою очередь, приводит к увеличению гидравлического сопротивления и частичному выносу катализатора из реактора в виде пыли.

С целью устранения указанных недостатков нами было высказано предположение о том, что использование нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа с подложкой на основе крупнопористой силикатной керамики и каталитически активным покрытием — диоксидом марганца в сочетании с фильтрующей загрузкой (кварцевым песком) позволит обеспечить очистку воды от железа до санитарных норм — $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

Выбор в качестве основы для получения сорбционно-каталитического материала керамики на основе кристаллического диоксида кремния обусловлен тем, что она, как было показано ранее [4—7], характеризуется высокими технологическими свойствами — развитой вторичной пористой структурой, гидролитической устойчивостью, высокой механической прочностью и производительностью.

Предварительные исследования показали, что крупнопористая керамика характеризуется низкой удельной поверхностью (менее $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), что ограничивает получение катализаторов с варьируемым содержанием и дисперсностью активных компонентов, а также их закрепление и равномерное распределение на поверхности носителя. Указанный недостаток может быть устранен путем формирования на поверхности и в пористом пространстве крупнопористой матрицы вторичного оксидного слоя с высокой удельной поверхностью. Наиболее часто для увеличения удельной поверхности носителя на пористые подложки наносят покрытия на основе оксидов кремния, алюминия, циркония, титана и др. с использованием золь-гель метода [8–10].

Цель настоящей работы — получение нанесенных катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах на основе ультрамакропористой силикатной керамики с каталитически активным компонентом — диоксидом марганца, создание с их использованием технологической схемы процесса безреагентной очистки воды от железа и оценка эффективности ее работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах использовали образцы крупнопористой силикатной керамики (размер пор $>50 \text{ мкм}$) трубчатой формы (диаметр 16 мм, толщина стенки 3 мм и длина 10 мм). При этом формирование каталитически активного покрытия — диоксида марганца — проводили как на немодифицированной, так и модифицированной кремнеземным слоем поверхности подложки. Предварительные результаты по модифицированию поверхности основы показали, что использование деионизированного силиказоля в качестве прекурсора кремнезема позволяет формировать методом пропитки однородные мезопористые покрытия. Изменяя при этом количество пропиток в пористом пространстве силикатной керамики, можно варьировать толщину кремнеземного покрытия в желаемом диапазоне.

Известно [11], что наиболее эффективный способ формирования каталитически активной фазы — осаждение каталитически активного компонента в виде гидроксида, который в результате последующей сушки и термообработки превращается в высокодисперсный пористый оксид. Учитывая это, в настоящей работе формирование диоксида марганца на модифицированной силиказолем керамической подложке проводили следующим образом: пропитывали керамическую подложку 0,4 М раствором хлорида марганца (II), полученные образцы обрабатывали парами аммиака, в результате чего образовывался гидроксид марганца (II), а затем подвергали термообработке на воздухе в течение 3 ч при температуре 200°C , в результате чего проходило превращение гидроксида марганца (II) в диоксид марганца и его фиксация на поверхности керамической подложки.

Низкотемпературную (77 К) физическую адсорбцию-десорбцию азота керамическими образцами с оксидным кремнеземным покрытием изучали объемным методом на сорбционном анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность керамических образцов, а также эффективную удельную поверхность мезопористого кремнеземного покрытия, рассчитываемую с учетом массовой доли нанесенного

кремнезема, оценивали методом Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ). Средний десорбционный радиус пор рассчитывали по формуле [12]

$$r_{\text{cp}} = 2V_{0,98}/S_{\text{SiO}_2}, \quad (1)$$

где r_{cp} — средний десорбционный радиус пор, $V_{0,98}$ — адсорбционный объем при относительном давлении 0,98, S_{SiO_2} — удельная поверхность кремнеземного покрытия, рассчитанная методом БЭТ.

Эффективную толщину мезопористого кремнеземного покрытия в пористом пространстве ультрамакропористой матрицы определяли согласно [13] по формуле

$$t = r \left\{ \left[\frac{\rho_{\text{quartz}}}{(1/\chi_{\text{SiO}_2} - 1)\rho_{\text{SiO}_2}} + 1 \right]^{1/3} - 1 \right\}, \quad (2)$$

где t — толщина кремнеземного покрытия в мкм, r — радиус каркасообразующих частиц ультрамакропористой керамики, равный 200 мкм, ρ_{quartz} — плотность каркасообразующих частиц керамики (кварца), равная 2,6 г/см³, ρ_{SiO_2} — плотность кремнеземного покрытия, равная 2,2 г/см³, χ_{SiO_2} — массовая доля нанесенного кремнезема в покрытой частице. Величину χ_{SiO_2} определяли гравиметрически на электронных весах Explorer Pro EP 214 C (Ohaus Europe, Швейцария).

Исследования каталитической активности полученных материалов в процессе окисления двухвалентного железа в водных средах проводили на лабораторной установке (рис. 1).

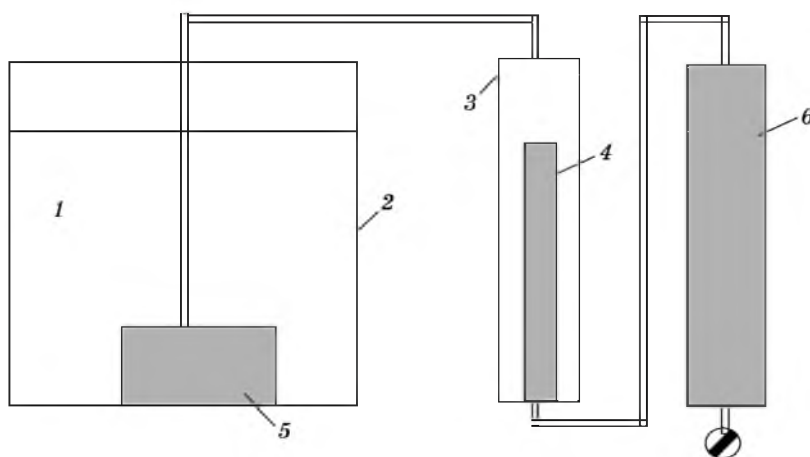


Рис. 1. Схема лабораторной установки обезжелезивания воды:
1 — раствор Fe(II); 2 — резервуар с раствором Fe(II); 3 — колонна
с каталитически активной трубкой; 4 — керамическая трубка
с каталитическим покрытием; 5 — погружной насос; 6 — колонна
с фильтрующей загрузкой

Подача раствора двухвалентного железа из резервуара в колонну с каталитически активной керамической трубкой осуществляется при помощи погружного насоса. Раствор двухвалентного железа, протекая внутрь керамической трубки через ее внешнюю поверхность, выходит из колонны и проходит через колонну с фильтрующей загрузкой — кварцевым песком (фракция 3—5 мм).

В качестве источника двухвалентного железа использовали стабилизированный соляной кислотой раствор соли Мора. Параметры модельного эксперимента были максимально приближены к реальным условиям. Так во всех экспериментах концентрация железа в растворе составляла $\sim 5,0$ мг/дм³. Температура раствора двухвалентного железа в условиях эксперимента составляла $12,0 \pm 0,5$ °С. Кислотность среды раствора железа находилась в пределах 6,0—6,6. Измерение величины pH растворов проводили на pH-метре Hanna Instruments 221. Скорость потока воды, отнесенная к геометрической площади керамического носителя, составляла 500 дм³/(ч·м²).

Необходимо отметить тот факт, что при проведении эксперимента по оценке каталитической активности керамических образцов использовали раствор двухвалентного железа без предварительной аэрации. Выбор безаэрационной схемы каталитического окисления двухвалентного железа основан на предварительных измерениях содержания кислорода в модельном растворе — измерения по содержанию растворенного кислорода проводили с помощью кислородомера Hanna Instruments 9146, которые показали, что концентрация растворенного кислорода в растворе находится в пределах $8 \div 9$ мг/дм³, что значительно превышает концентрацию кислорода, необходимую для обеспечения полного окисления двухвалентного железа в трехвалентное.

Концентрацию общего и трехвалентного железа определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 4011-72 на спектрофотометре Metertech SP880. Концентрацию двухвалентного железа рассчитывали по разности концентраций общего и трехвалентного железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, исходная пористая структура подложки катализатора является одним из основных факторов, влияющих на его каталитическую активность. Результаты адсорбционно-структурных исследований керамических подложек, модифицированных силиказолем, представлены в таблице.

Адсорбционно-структурные свойства керамических подложек

№ образца	Число пропиток	Массовая доля SiO ₂ , $\chi \cdot 10^{-2}$	Толщина покрытия, t , мкм	Удельная поверхность кремнеземного слоя S_{SiO_2} , м ² /г	Средний эффективный радиус пор, $r_{\text{ср}}$, нм	Удельная поверхность керамического образца, S , м ² /г
1	0	—	—	—	—	0,1
2	2	0,91	0,7	280	3,5	2,5
3	4	1,95	1,5			5,5
4	6	2,87	2,3			7,9

Из приведенных данных видно, что керамические подложки, модифицированные кремнеземным покрытием, имеют значительно более развитую поверхность по сравнению с исходной немодифицированной керамикой. Учитывая то, что вне зависимости от количества пропиток формируется кремнеземное покрытие с одинаковой удельной поверхностью ($\sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$) и средним размером пор ($\sim 3,5 \text{ нм}$), очевидно, что наблюдаемый рост общей удельной поверхности керамических образцов (с 2,5 до $7,9 \text{ м}^2/\text{г}$ для керамик, полученных с 2-мя и 6-ю пропитками соответственно) обусловлен увеличением массовой доли нанесенного кремнезема (с 0,91 до 2,87 % соответственно). При этом также наблюдается закономерный рост расчетной толщины кремнеземного покрытия с 0,7 до 2,3 мкм.

Учитывая рассмотренные выше различия в адсорбционно-структурных свойствах керамических подложек, целесообразно было проследить за изменением каталитической активности в процессе перевода двухвалентного железа в трехвалентное нанесенных катализаторов на их основе, которая обусловлена двумя факторами: протеканием реакции окисления двухвалентного железа на катализаторе и автокаталитической реакцией [3], протекающей на поверхности фильтрующей загрузки. В свою очередь известно [14], что каталитическая активность нанесенного катализатора обусловлена дисперсностью и количеством нанесенного каталитически активного компонента. Для оценки вклада вышеупомянутых факторов в процесс окисления железа было изучено изменение содержания различных форм железа в воде после ее прохождения через колонку с фильтрующей загрузкой — песком (для оценки вклада автокаталитической реакции в процессе окисления железа), а также после ее последовательного прохождения через каталитически активную керамическую трубку и колонку с фильтрующей загрузкой.

На рис. 2 приведены данные по изменению содержания различных форм железа в воде после колонки с фильтрующей загрузкой, из которых следует,

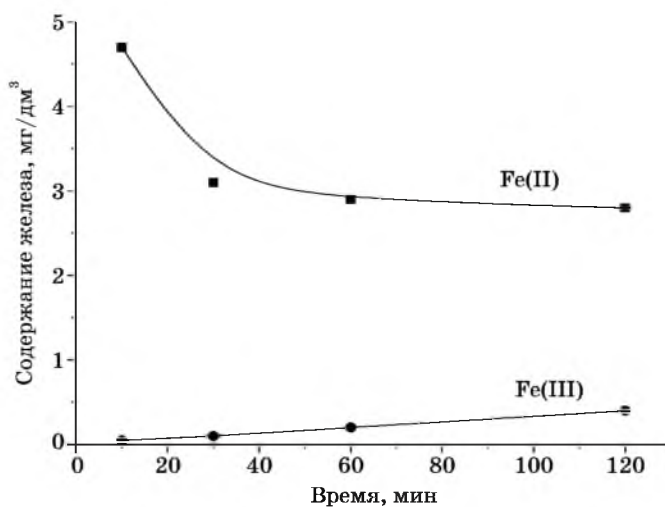


Рис. 2. Кривые изменения содержания в воде двухвалентного и трехвалентного железа от времени при прохождении через фильтрующую загрузку

что в течение первых 30 мин фильтрации происходит резкое снижение содержания двухвалентного железа в воде после прохождения через фильтрующую загрузку с 5 до 3 мг/дм³, при этом дальнейшее увеличение времени фильтроцикла практически не приводит к изменению содержания двухвалентного железа. Такое изменение концентрации двухвалентного железа в начале фильтроцикла обусловлено «зарядкой» фильтрующей загрузки, протекающей в результате формирования пленки коллоидного гидроксида трехвалентного железа на поверхности песка, с последующим протеканием автокаталитической реакции окисления железа на поверхности фильтрующей загрузки.

По содержанию трехвалентного железа в воде после колонны с песком можно оценить задерживающую способность фильтрующей загрузки. Приведенные на рис. 2 (кривая Fe(III)) данные свидетельствуют о том, что содержание трехвалентного железа в воде линейно увеличивается со временем. При этом в течение 60 мин фильтроцикла загрузка из кварцевого песка обеспечивает задержку трехвалентного железа в воде до 0,3 мг/дм³. Дальнейшее увеличение времени фильтроцикла приводит к «проскоку» трехвалентного железа. Учитывая приведенные выше данные, очевидно, что использование лишь одной фильтрующей загрузки не обеспечивает необходимой очистки воды от железа, что в первую очередь обусловлено низкой степенью перевода двухвалентного железа в нерастворенную форму.

Для увеличения степени окисления двухвалентного железа было предложено предварительно пропускать воду через катализатор на основе модифицированной силикатной керамики. Проведенные испытания нанесенных катализаторов с различными керамическими подложками позволили установить, что катализатор, осажденный на немодифицированную силиказолем подложку, практически неактивен в процессе окисления двухвалентного железа. Это обусловлено тем, что немодифицированная керамическая основа, представляющая собой кристаллический диоксид кремния, как указывалось выше, имеет весьма низкую удельную поверхность и инертную химическую природу, что не позволяет получить равномерное покрытие поверхности каталитическим компонентом с хорошей адгезией к основе, и только при наличии промежуточного слоя из диоксида кремния, сформированного из силиказоля, образуется качественное покрытие. Это подтверждается визуальными наблюдениями, из которых было видно, что каталитический слой диоксида марганца, нанесенный на немодифицированную керамику, формировался островками и практически полностью смывался при испытании образцов, чего не происходило в случае образцов на основе керамики с кремнеземным покрытием.

Представленные на рис. 3 результаты свидетельствуют о том, что только образцы модифицированной силиказолем силикатной керамики со сформированным на ее поверхности каталитическим слоем из диоксида марганца проявляют высокую каталитическую активность.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что в течение 120 мин работы катализаторов и фильтрующей загрузки практически все двухвалентное железо окисляется до трехвалентного и его содержание не превышает 0,1 мг/дм³. При этом показано, что увеличение числа обработок силикатной керамики силиказолем (от 2 до 6) не приводит к существенному повышению

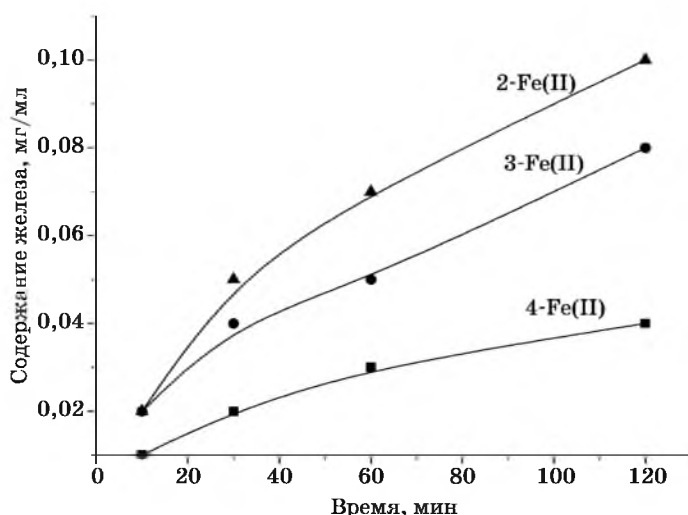


Рис. 3. Кривые изменения содержания двухвалентного железа от времени совместной работы катализатора и фильтрующей загрузки: номера образцов соответствуют нумерации в таблице

каталитической активности материалов. Высокая каталитическая активность полученных материалов обусловлена, главным образом, пористостью, адгезией и равномерным распределением диоксида марганца на поверхности модифицированной керамики. На основании вышеизложенного было принято решение использовать в качестве подложки для формирования катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах силикатную керамику, модифицированную силиказолем путем двукратной обработки им крупнопористой основы.

ВЫВОДЫ

На основе предложенной технологической схемы безреагентной очистки воды изготовлена лабораторная установка, включающая катализатор с керамической подложкой и фильтрующую загрузку — кварцевый песок.

Обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность модифицирования кремнеземным покрытием крупнопористой силикатной керамики для ее эффективного использования в качестве подложки нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах. Показано, что катализатор с подложкой на основе модифицированной керамики, полученной двукратной пропиткой силиказолем, обладает оптимальными каталитическими свойствами.

Установлено, что вне зависимости от времени работы установки обеспечивается практически полное окисление двухвалентного железа. Показано, что сочетание процессов катализа и фильтрации с использованием засыпки из кварцевого песка позволяет обеспечить очистку воды от железа до санитарных норм — менее 0,3 мг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович А. Д. Питьевое водоснабжение из подземных источников: проблемы и решения. Минск: Технопринт, 2001. 305 с.
2. Буря О. И. Вода — свойства, проблемы и методы очистки. Днепропетровск: Пороги, 2006. 520 с.
3. Кульский Л. А. Теоретические основы и технологии кондиционирования воды. 3-е изд., перераб. и доп. Киев: Наук. думка, 1980. 564 с.
4. Ратько А. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 15—22.
5. Ратько А. И. // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 2. С. 217—222.
6. Ратько А. И. // Неорг. мат. 2008. Т. 44, № 7. С. 883—889.
7. Ратько А. И. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 2. С. 222—227.
8. Kim Y. S. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1078—1090.
9. Nishiyama N. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 218. P. 165—179.
10. Gestel Van T. // J. Membr. Sci. 2002. Vol. 209. P. 379—387.
11. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
12. Грег С. Химия кремнезема. М.: Мир, 1970. 408 с.
13. The Colloid Chemistry of Silica / Ed. by Bergna H. E. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1994. P. 561.
14. Сокольский Д. В. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. XII, № 5. С. 567—570.

УДК 544.526.5

Е. Н. КРУТЬКО, А. И. КУЛАК

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Композиционные катализаторы на основе фосфата алюминия и диоксида титана проявляют выраженную активность и селективность в реакциях скелетной изомеризации циклогексена [1], алкилирования толуола метанолом [2] и в ряде других каталитических процессов. Показана принципиальная возможность применения фосфата алюминия наряду с фосфатами титана, магния, кальция и циркония в качестве носителя диоксид-титановых фотокатализаторов [3—5]. Достоинствами фосфатных носителей являются их высокая химическая и термическая стабильность, большая удельная поверхность, а также наличие полезных для фотокатализа свойств — низкой концентрации рекомбинационных центров на границе раздела с диоксидом титана, оптической прозрачности в актиничной для TiO_2 области спектра, выраженной гидрофильности (особенно высокой для цеолитоподобных структур [6]).